実験２Ｂ　金属錯体

［目的］

ニッケル(II)を中心金属とするアクア錯体、エチレンジアミン錯体、ジエチレントリアミン錯体について、その色が配位子の違いによる電子スペクトルの変化に起因することを理解する。また連続変化法により各錯体の組成を決定する。

［解説１：用語など］

「アクア錯体」とは水分子の配位した錯体であり、「アコ錯体」とも呼ばれる。エチレンジアミン、ジエチレントリアミンはそれぞれ配位子であり、それぞれ略号 en および dien で表記する。

en　　$H_2N{-}CH_2{-}CH_2{-}NH_2$　（二座配位子）

dien　　$H_2N{-}CH_2{-}CH_2{-}NH{-}CH_2{-}CH_2{-}NH_2$　（三座配位子）

［解説２：錯体の電子スペクトル］

金属錯体には色のついたものが多い。これは金属錯体が可視光（および紫外光）領域に特徴的な吸収スペクトルを持つためである。これらのスペクトルは錯体分子中の電子の遷移にもとづくものであることから、電子スペクトルとも呼ばれる。金属錯体の電子スペクトルに大きく関与するのは中心金属イオンの *d* 軌道である（図 2B－1)。

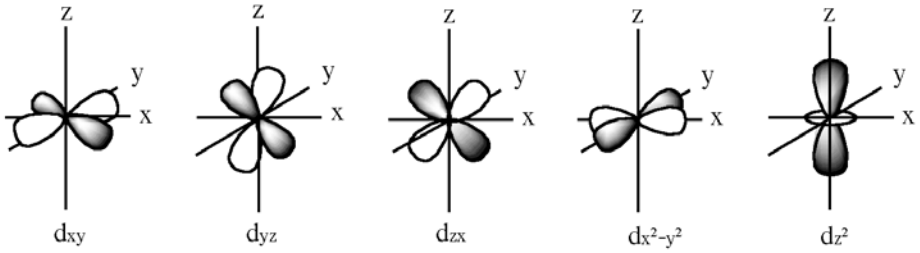

図 2B－1　*d* 軌道(電子分布の境界面を示した模式図).

金属イオンが真空中に孤立して存在する場合（自由イオン)、５つの *d* 軌道（d_{xy}、d_{yz}、d_{zx}、$d_{x^2-y^2}$、d_{z^2}）はすべて等しいエネルギー準位を持っている（図 2B－2)。しかし、金属イオンが配位子に囲まれて錯体を形成するとこれらの *d* 軌道のエネルギーに差が生じてくる。六配位正八面体錯体の場合、図 2B－2 で *x*、*y*、*z* 軸上等距離のところに配位子の非共有電子対（負電荷の固まり）が存在すると、$d_{x^2-y^2}$ と d_{z^2} のエネルギーは d_{xy}、d_{yz}、d_{zx} のエネルギーよりも高くなる。これは後者の軌道が軸の間に存在するのに対して、前者の軌道は軸方向に存在するため、配位子の電子対との反発が大きくなるためである。この電子間反発の差により正八面体の錯体では図 2B－2 のように五つの *d* 軌道がエネルギーの異なる二つのグループに分かれる。このような機構による軌道エネルギーの分裂を配位子場分裂という（図 2B－2)。

配位子場分裂のエネルギーの大きさを ΔE とおくと、分裂した軌道間での電子の遷移により錯体は $\Delta E = h\nu$ で表される振動数 ν の光（電磁波）を吸収する。すなわち振動数の大きい（波長の短い）光を吸収する錯体ほど大きな ΔE を持つことになる。また単純に考えると配位子がなければ $\Delta E = 0$ なので、

ΔE は配位子と中心金属の結合の強さを反映すると考えることもできる。

以上の議論は d 電子が一個の場合のものである。実際の錯体、例えば Ni^{2+} 錯体には８個の d 電子があり、複雑な電子スペクトルを呈する。

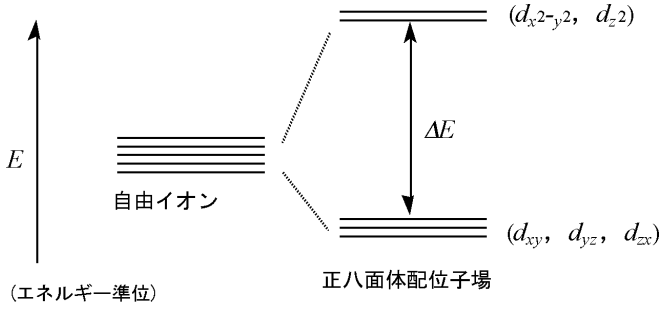

図2B-2　配位子場分裂.

［解説その３：連続変化法］

この方法は溶液内で生成する化学種の決定、溶液内平衡の研究などに広く利用されており、創案者の名にちなんで Job 法とも呼ばれている。ある波長 λ で強い吸収を持つ化学種 M_nL_m が、その波長で吸収のない化学種 M と L から生じて平衡にあるとする。

$$n\mathrm{M} + m\,\mathrm{L} \rightleftharpoons \mathrm{M}_n\mathrm{L}_m \qquad (2B\text{-}1)$$

$$K = \frac{[\mathrm{M}_n\mathrm{L}_m]}{[\mathrm{M}]^n\,[\mathrm{L}]^m} \qquad (2B\text{-}2)$$

この系で M と L の初濃度の和 $[M]_0+[L]_0$ を一定に保ちながら両者の比を変えていくと、$[M]_0 : [L]_0$ がちょうど $n : m$ となったとき M_nL_m の濃度が最大になる。吸光度は濃度に比例するので波長 λ における吸光度も最大になる。M が金属イオン（Metal ion）、L が配位子（Ligand）の場合多くは $n=1$ であり、ML_m という錯体を生成する。

※M もしくは L が、無視できない強さの吸収を持つ波長では連続変化法は適用できない。

それはなぜか？　当日の終了報告で充分に説明できるように準備しておくこと。

［器具と試薬］

可視分光光度計		１台（取扱説明書は装置に備えてある。２班共有）
		島津 UV－120－02 型もしくは日立 100－50 型
三角フラスコ	20 mL	１４個
ガラスセル		２個（分光光度計１台につき）
メスピペット	10 mL	２本（5 mL メスピペットあるいはビュレットでもよい）

純水（洗びん）、金属イオン溶液、配位子溶液Ａ、配位子溶液Ｂ（［分担］参照）

他にビーカー、フラスコ（廃液一時保管用）などは実験室窓側の棚から適宜持ち出してよい。

［分担］	金属イオン溶液	配位子溶液Ａ	配位子溶液Ｂ
第１・３班	$Ni(NO_3)_2$（0.1 mol/L）	en（1 mol/L）	en（0.1 mol/L）
第２・４班	$Ni(NO_3)_2$（0.1 mol/L）	dien（1 mol/L）	dien（0.1 mol/L）

（班番号の若い順に、第１班、第２班‥ とする。）

分光光度計は班ごとに１台を使用する。第１・３班は実験(2B－1)の試料が調製できたら直ちに測定を開始する。実験(2B－2)の試料調製は第２班が実験(2B－1)の測定をしている間に可能である。第２・４班は第１、３班が実験(2B－1)の測定をしている間に実験(2B－2)の試料調製も進める。

［一般注意］

・試料汚染と濃度の狂いを防ぐため、試料はいったんフラスコやビーカーに移してから採取する。試薬びんにピペット類を直接差し込んで採取してはならない（配位子溶液Ａは例外）。同じ理由からいったん試薬びんから出した試薬をびんに戻してはいけない。したがって溶液調製の際に必要以上の溶液を試薬びんから取り出すと無駄が生ずる。必要量をよく考えて溶液を取り出すこと。

- ガラスセルは容器に保管してある（２個１組、UV－120 では４個使用してよい）。破損しやすいのでよく注意し、純水でよくすすいでから使用する。１個は参照用セルとして常に純水を入れて使用する。他の１個を試料用セルとしてそれぞれの試料を入れる。
- セルには透明な面とすりガラスの面があるが、光の透過面に相当する透明な面に手を触れてはいけない。必ずすりガラスの面を持つこと。また本実験で使用するセルは通常のガラスセルであり、実験２Ａで使用する石英セルと一緒にしてはいけない。
- 厳密な吸光度測定には個々のセルの吸収補正が必要であるが、本実験では省略する。

［操作］

実験(2B－1)：金属錯体の色とスペクトル

各班の金属イオン溶液（Ni^{2+}溶液）の電子スペクトルをその溶液のままで測定する。本実験の金属イオン溶液はいずれも硝酸塩（$Ni(NO_3)_2$）の水溶液であるが、これらはほぼすべて Ni^{2+}-アクア錯体として存在することが知られている。測定波長は以下の通りとする。

340, 360, 380, 390, 395, 400, 410, 430, 460, 500, 530, 560, 590, 620, 640, 650, 660, 670, 680, 700, 720, 740, 770, 800, 830 (nm)

（準備段階で各自がノートに表を作っておくとよい）

次に金属イオン溶液と配位子溶液Ａ（Ｂと間違えないように）それぞれ 5 mL づつを乾燥した 20 mL 三角フラスコに正確にとってよく混合し、生成した Ni^{2+}-en 錯体（もしくは Ni^{2+}-dien 錯体）の電子スペクトルを以下の波長で測定する。

340, 345, 350, 370, 400, 430, 460, 480, 500, 520, 530, 540, 560, 600, 630, 660, 680, 700, 730, 760, 780, 800, 830 (nm)

測定は透過率 T(%)、吸光度 Abs（A）のいずれで行ってもよいが、透過率 T(%)で測定した場合は吸光度 Abs に換算しておく。

実験(2B－2)：Ni^{2+}-en 錯体（もしくは Ni^{2+}-dien 錯体）の組成の決定

乾燥した 20 mL 三角フラスコ 12 個に、金属イオン溶液と配位子溶液Ｂ（Ａと間違えないように）を

表 2B－1 に示す量でそれぞれ分取し、総量 10 mL のサンプル 12 個を調製する。それぞれのサンプル溶液を充分混合した後、吸光度を波長 530 および 660 nm で測定する。

表 2B－1　各サンプルの調製における添加量（いずれも mL 単位）

サンプル番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
金属イオン溶液	7.0	6.0	5.5	5.0	4.5	4.0	3.5	3.3	3.0	2.5	2.0	1.0
配位子溶液B	3.0	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	6.7	7.0	7.5	8.0	9.0

［後片付け］

- 廃液はすべてこの実験専用の無機廃液入れに捨てる。セルやピペットなどの一次洗液も廃液入れに捨てる。二次洗液以降は流しに捨ててよい。
- セルは純水ですすいで容器に返しておく。乾燥器に入れてはいけない。
- 分光計の電源は全班が終了報告を終えてから切る（やり直しの指示もありえる）。

［レポート課題：* 印は実験当日の課題］

※dien を使用した班は、以下の課題で「en」の部分を「dien」に置き換えて考えよ。

1)* 実験(2B－1)の結果より、アクア錯体と en 錯体について吸光度 *Abs* 対 波長 λ をプロットしたスペクトルを１枚のグラフ用紙にまとめ、**図１**とせよ（Excel 等を使ってもよい）。

表 2B－2　可視光の色と補色

波長／nm	色	補色
380～435	すみれ	黄緑
435～480	青	黄
480～490	緑青	オレンジ
490～500	青緑	赤
500～560	緑	紫
560～580	黄緑	すみれ
580～595	黄	青
595～650	オレンジ	緑青
650～780	赤	青緑

2)* 可視光を２つのグループに分けたとき、一方の成分の混合色を色（または補色）と呼び、他方の成分の混合色を補色（または色）と呼ぶ。例えば、光が青色・緑色・赤色の三原色で構成されていると仮定するとき、何らかの方法で青色の光を分離すれば、残った緑色と赤色の光の混合色は黄色となる。このとき青色と黄色が互いに色と補色の関係になる。表２B－２には、可視光の色とその補色の詳細な関係を示した。図１の結果をもとに、アクア錯体と en 錯体のそれぞれの色について、その原因を説明せよ（表 2B-2 を参照してよい）。

3)* 実験(2B－2)の結果から、以下のようにプロットし、**図２**とせよ（Excel 等を使ってもよい）。

縦軸：吸光度 *A* (*Abs*)　　横軸：$\dfrac{[\mathrm{en}]_0}{[\text{金属イオン}]_0 + [\mathrm{en}]_0}$

また、図２から n＝１のときの en 錯体の組成比 m を求め（すなわち、金属イオン１個に対して何個の en または dien が配位するかを求める）、その算出方法の原理について明確な説明を付記せよ。なお $[\mathrm{en}]_0$、$[\text{金属イオン}]_0$ はそれぞれ初濃度（全く反応しないと仮定した場合の濃度）と考えよ。

4)* 実験(2B－2)での測定波長（530 nm，660 nm）の一方は、実は連続変化法に適していない。その理由を明確に述べよ。

5) この実験で測定した錯体の平衡定数 K の単位を答えよ。ただし濃度の単位は mol/L である。なお、課題 3)で答えた錯体の組成比 m の値（n＝１のとき）を考慮すること。

6) en (または dien)錯体の推定構造を、中心金属がどの原子（C、H、N）で配位しているか明確にわかるように描け。異性体が多種類ある場合は、そのうちの１種類を描けばよい。

7) 実験(2B－1)の結果から、アクア錯体と en 錯体のそれぞれの極大波長（最大波長ではない）におけるモル吸光係数 ε を求めよ。なお、en (dien)を加えた系では生成した錯体の濃度によく注意せよ。

8) 課題 7)で en 錯体のモル吸光係数を求める際、系に共存する多量の未反応 en (dien)の吸収を（近似的に）無視してよいか、具体的に数値を算出し、比較して答えよ。

参考までに en のみ（Ni^{2+}を含まない）の吸収スペクトルを**図 2B－3** に示す。なおこのスペクトルは dien でもほぼ同じと考えてよい。なお、縦軸の数値によく注意せよ。

9) ① $Ni(en)_m$ の生成反応の平衡定数 K は、en 系で K ＝1.4×10^{18}、dien 系で K ＝8×10^{18} ときわめて大きい。そこで、金属イオン(Ni^{2+})と配位子(en または dien)が化学量論に従ってほぼ完全に $Ni(en)_m$ または $Ni(dien)_m$ に変わると仮定し、サンプル 1～12 の各々について、生成する $Ni(en)_m$ または $Ni(dien)_m$ の各濃度 (mol/L) を求めよ（当然、12 通りの濃度が得られることになる）。

② さらに実験(2B－1)で求めた ε、および①で求めた各濃度を用いて、各サンプルの 530 nm における吸光度を推算し、図２に重ねてプロットせよ（Excel 等を使ってもよいが、図２のプロット上に必ず重ねて書くこと）。

10) 課題 9)で推算した吸光度の計算値と実測値は、ある領域で必ずしもよく一致しない。その理由として何が考えられるか。原因を説明せよ。

＜発展問題（SPACE コース必修）＞

11) 課題 8)に示した平衡定数 K を、実験２Ａで用いた方法と同じ考え方により求めることは可能か。困難な点があればその詳細な理由を説明せよ。

「実験２Ａの方法を用いる」ということは、濃度条件（$C_A \ll C_D$）などの条件を整えて測定を行い、実験２Ａの(2－11)式（あるいは類似の式）に当てはめるということである（n : m の違いから(2A－2)式は多少異なる形となる）。ポイントは、K の大きさの違いである。

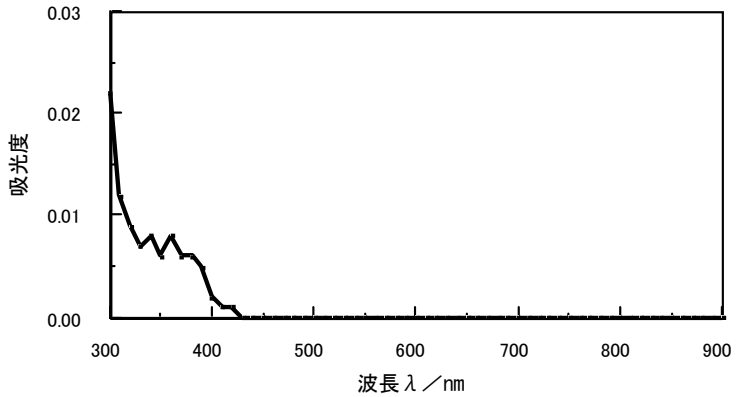

図 2B－3　1.00 mol/L の en（エチレンジアミン）の吸収スペクトル. 光路長(c) 1.00 cm の石英セルにて測定.

（参考書）

福士 忠雄著,「基礎化学　講義と演習」第２版，三共出版.

P. W. Atkins 著，千原ら訳,「アトキンス物理化学(下)」第６版，東京化学同人.

【補　足】

アクア錯体と en の反応は本来、次式のような配位子交換反応である。

$$[Ni(H_2O)_x]^{2+} + y\,en \rightleftarrows [Ni(en)y]^{2+} + x\,H_2O$$

水溶液中での水の濃度は常に一定とみなしてもよいので、反応を簡略化して見ることができる。すなわち連続変化法の実験では、アクア錯体を単に金属イオンとみなして反応を記述している。